

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63077952  
PUBLICATION DATE : 08-04-88

APPLICATION DATE : 22-09-86  
APPLICATION NUMBER : 61221907

APPLICANT : NIPPON ZEON CO LTD;

INVENTOR : ITO MASAYOSHI;

INT.CL. : C08L 9/00 C08K 9/10 C08K 9/10

TITLE : ENCAPSULATED SILICA FILLER AND POLYISOPRENE RUBBER COMPOSITION  
CONTAINING THE SAME

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the title filler which gives a rubber compsn. having excellent heat resistance, by polymerizing a radical-polymerizable monomer in the presence of a silica filler particle to coat the surface of the particle with the radical-polymerized polymer to thereby encapsulate the filler.

CONSTITUTION: A radical-polymerizable monomer (A) having a glass transition point of room temp. or higher, pref. 100°C or higher (e.g., methyl methacrylate) is polymerized in the presence of a filler (B) in a weight ratio of B to A of 1:3 or lower composed of silica particles having hydroxyl groups inside the particles and on the surfaces of the particles, such as hydrated silicic acid, synthetic silicic acid, etc., in a solvent (e.g., cyclohexane) and optionally, in the presence of a dispersant, a radical polymn. initiator, etc. to coat the surfaces of the particles with the polymer of the component A to thereby encapsulate the particles, thus obtaining the title filler. 100pts.wt. polyisoprene rubber is blended with 5-100pts.wt. said filler and optionally, additives such as a bulking filler, a reinforcing material, a softener, a colorant, etc., to obtain the title compsn.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-77952

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月8日

C 08 L 9/00  
C 08 K 9/10CAM  
KDX

A-6845-4J 審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 カプセル化シリカ系充填剤及びそれを含むポリイソブレン系ゴム組成物

⑰ 特 願 昭61-221907

⑱ 出 願 昭61(1986)9月22日

特許法第30条第1項適用 昭和61年5月8日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集35巻4号」に発表

|         |           |     |                        |
|---------|-----------|-----|------------------------|
| ⑲ 発 明 者 | 市 村       | 茂 樹 | 長野県須坂市北原町574           |
| ⑲ 発 明 者 | 岡 田       | 真 明 | 東京都文京区湯島2丁目33番地11-601号 |
| ⑲ 発 明 者 | 小 野       | 茂 之 | 神奈川県川崎市宮前区有馬4丁目3番地9号   |
| ⑲ 発 明 者 | 田 中       | 公 二 | 東京都渋谷区神泉町1丁目22番地142号   |
| ⑲ 発 明 者 | 伊 藤       | 真 義 | 茨城県取手市吉田50番地39号        |
| ⑲ 出 願 人 | 日本ゼオン株式会社 |     | 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号      |
| ⑲ 代 理 人 | 弁理士 三浦 進二 |     |                        |

## 明 細 書

1. 発明の名称 カプセル化シリカ系充填剤及びそれを含むポリイソブレン系ゴム組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) シリカ系充填剤の存在下にラジカル重合性モノマーをラジカル重合することにより、そのシリカ系充填剤の粒子の表面をラジカル重合ポリマーで被覆し、カプセル化していることを特徴とするカプセル化シリカ系充填剤。

(2) 該ラジカル重合ポリマーが、常温以上のガラス転移点を有する特許請求の範囲第1項に記載のカプセル化シリカ系充填剤。

(3) 該シリカ系充填剤と該ラジカル重合性モノマーの仕込み重量比が、1:3以下である特許請求の範囲第1項に記載のカプセル化シリカ系充填剤。

(4) 該ラジカル重合性モノマーが、メチルメタクリレートである特許請求の範囲第1項に記載のカプセル化シリカ系充填剤。

(5) (イ) ポリイソブレン系ゴムに、(ロ) シリカ系充填剤の存在下にラジカル重合性モノマーをラジカル重合することにより、そのシリカ系充填剤の粒子の表面がラジカル重合ポリマーで被覆されたカプセル化シリカ系充填剤を配合して成ることを特徴とするポリイソブレン系ゴム組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、シリカ系充填剤(以下、時に、単に「シリカ」と言うこともある)及び、それを含むポリイソブレン系ゴム組成物に関する。更に詳しくは、ラジカル重合ポリマーにより被覆されたカプセル化シリカ系充填剤及び、それを含む耐熱性が改良されたポリイソブレン系ゴム組成物に係る。

(従来技術及び発明が解決しようとする問題点)

従来、天然ゴム等のポリイソブレン系ゴム組成物には、補強効果を得るため、カーボンブラックや微粉末シリカ等が配合される。このうち白色充

填剤としてのシリカの場合、その補強性はカーボンブラックに近く、かかる補強性は優れた諸物性をゴム組成物、特に加硫ゴム組成物に与えるものの、耐摩耗性と耐熱安定性においては未だカーボンブラックには及ばない。シリカが、カーボンブラックに比してかかる性質において劣るところは、シリカ粒子表面に存在する無数のシラノール基によるところが多いと言われている。しかし、他方、シリカの優れたゴム補強性は、シリカとゴムの間の強い相互作用から得られるものであり、シラノール基の存在に基くものである。

本発明者等は、シリカ充填ポリイソプレン系ゴム組成物の熱劣化の原因について、そのメカニズムを探り、上述の一見相矛盾する点に悪影響を与えることなく、何らかの方法により熱劣化を抑制することができれば、ポリイソプレン系ゴム組成物に対し耐摩耗性及び耐熱安定性を維持しつつ、なおかつカーボンブラックに匹敵するシリカの補強効果を実現することができると考え、研究を進め、その結果、本発明を完成したものである。

填剤を配合して成ることを特徴とするポリイソプレン系ゴム組成物が提供される。

本発明のカプセル化シリカ系充填剤において使用されるシリカ系充填剤とは、ゴム工業において、通常含水ケイ酸、合成ケイ酸塩等として分類されている充填剤であり、粒子の内部及び表面に水酸基（シラノール基）が存在し、ゴムに配合されて補強効果を発揮しうる通常ホワイトカーボンと称されるものである。これに水酸基が多く含まれている程、補強効果が大であることは、良く知られている。

本発明のカプセル化シリカ系充填剤において使用され得るラジカル重合性モノマーとしては、メタクリレート系のモノマー、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メタクリルアミド、アクリレート系のモノマー、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリルアミド、ビニル系のモノマー、例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、芳香

（発明の目的）

即ち、本発明の一つの目的は、ポリイソプレン系ゴムに配合して、その熱安定性（耐熱性）を改善することができるシリカ系充填剤を提供することである。

本発明の他の目的は、その熱安定性が改善された、シリカ系充填剤を含むポリイソプレン系ゴム組成物を提供することである。

（問題点を解決するための手段）

上記の目的を達成するために、本発明によれば、シリカ系充填剤の存在下にラジカル重合性モノマーをラジカル重合することにより、そのシリカ系充填剤の粒子の表面をラジカル重合ポリマーで被覆し、カプセル化していることを特徴とするカプセル化シリカ系充填剤が提供される。

更に、本発明によれば、（イ）ポリイソプレン系ゴムに、（ロ）シリカ系充填剤の存在下にラジカル重合性モノマーをラジカル重合することにより、そのシリカ系充填剤の粒子の表面がラジカル重合ポリマーで被覆されたカプセル化シリカ系充

填剤のモノマー、例えば、スチレン、ビニルトルエン等をその例として挙げることができる。これ等は、単独で使用してもよいし、複数モノマーを組合せて使用し、共重合体を生成させるようにしてもよい。更に、メタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート等の官能性モノマーをコモノマーとして若干量加えてもよい。又、種々の多官能性モノマーをコモノマーとして若干量加えることもできる。

シリカ系充填剤とラジカル重合性モノマーの仕込み重量比は、両材料の種類や反応条件等によって異なるが、一般的には、1：3以下であることが好ましい。これは、モノマー重量がシリカ系充填剤の重量の3倍を越えると、重合により、シリカ粒子の凝集体の周りをポリマーが包んだ2～3μmの球状の粒子となる傾向があるからで、得られたカプセル化シリカをゴムに分散するのに支障を生じたり、十分な補強効果が得られなくなったりする恐れがあるからである。かかる凝集体の

状態となるのは、シリカと強い相互作用を有するポリマーの他に、フリーのポリマーが多量に存在することになるためと思われる。これに比較して、例えば、メチルメタクリレートを使用し上記の仕込み重量比が1:1の場合、重合後の状態が、重合前のシリカの分散状態と殆ど同じであることが確認されており、かかる観点からは、シリカ系充填剤に対するモノマーの仕込み重量比は高過ぎない方がよい。上記の仕込み重量比が低くてもそれなりに効果はあるので、特に仕込み重量比の下限は無い。ただ、有為な効果をもたらすという観点からは、上記の仕込み重量比は、1:1.5以上であることが好ましい。

次に、カプセル化のための重合の方法について例示的に述べる。例えば、溶液重合や乳化重合を行うことができる。シリカ系充填剤を溶媒中に超音波分散法あるいは普通の機械的な方法（ホモジナイザー等）で分散する。該溶媒は、ラジカル重合性モノマーの種類に応じて選べばよいが、シクロヘキサン等の有機溶媒や水を使用することがで

きる。少量の分散剤を使用するのが好ましい。通常のラジカル重合開始剤及び前記ラジカル重合性モノマーをシリカ系充填剤の分散体の中に入れ、重合を行う。重合開始剤の種類や反応温度、反応時間は、使用するラジカル重合性モノマーや重合方式によって異なる。

このようにして生じたポリマーは、常温以上のガラス転移点を有するのが好ましい。ガラス転移点が常温より低いと、カプセル化されたシリカ系充填剤の粒子が、シリカとモノマーの仕込み重量比等にもよるが、互いにくっつき団塊を生じやすく、取扱に支障を生じる恐れが有るからである。ポリマーのガラス転移点は、更に好ましくは、50℃以上、特に好ましくは、100℃以上である。

次に、本発明のポリイソブレン系ゴム組成物について述べる。本発明の組成物において使用することができるポリイソブレン系ゴムとしては、天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム、グアユールゴム等、更には、イソブレン系共重合体を挙げるこ

とができる。ポリイソブレン系ゴムに対する本発明に係るカプセル化シリカ系充填剤の配合比は、本発明においては特に限定されるものではなく、組成物の用途、シリカ系充填剤の種類、カプセル化シリカ系充填剤中のシリカ分等により異なってくるが、大体カプセル化シリカ処理されていないシリカをポリイソブレン系ゴムに使用する場合の配合比を基準として考えることができる。一般的には、前記の配合比は、該ゴム100重量部当り5~100重量部程度である。

本発明の組成物には、ポリイソブレン系ゴム及び本発明に係るカプセル化シリカ系充填剤の他に、通常のコム組成物に使用される各種の添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、炭酸カルシウム等の他の充填増量剤、カーボンブラック等の補強剤、他の配合用ゴム、粘着付与剤や有機補強剤を含めた各種樹脂、サブやプロセス油等の軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、促進助剤、老化防止剤、着色剤等を挙げることができる。特に、黒以外の着色剤を配合すると任意の色

彩の補強ゴム組成物を調製することができ、本発明の特色を生かすことができる。本発明の組成物は、上述の加硫剤、加硫促進剤、促進助剤等を含んで加硫した加硫ゴム組成物の形でもよいし、そのようなものを含まず接着剤等の未加硫ゴム組成物の形であってもよい。

本発明のポリイソブレン系ゴム組成物の製造方法は、通常のコム組成物の場合と同様に、ロールやバンバリー等の混合機を用いて、ポリイソブレン系ゴムとカプセル化シリカ及びその他の配合剤とを混合することによって製造される。

（発明に至った経過及び作用）

本発明者等は、シリカ充填ポリイソブレンゴム組成物の熱履歴による構造変化を検討し、ポリイソブレンゴムはシリカと結合して、いわゆるバウンド・ラバー(bound rubber)を形成すると共に、バウンド・ラバーを形成しないポリイソブレンゴムは熱劣化により分子鎖切断を生じることを見出した。

更に、かかる熱劣化の原因を検討した結果、シ

リカ充填剤としてシラノール基を多く持つシリカを多量配合した場合、バウンド・ラバーの形成は増加し、該ゴムの熱劣化も顕著となることが解った。このことから、熱劣化の原因はシリカ表面のシラノール基とポリイソブレン分子との反応によるポリイソブレン分子鎖切断によるものと考えられる。しかし、一方において、シラノール基がゴムの補強効果に決定的な役割を果たしていることも良く知られている。

従って、ポリイソブレン系ゴムの熱履歴による劣化を抑えつつ、なおシリカの補強効果を保持するためには、シラノール基とポリイソブレン系ゴムの直接接触を断ちながら、なおかつそれらの相互作用を維持しなければならない。この一見相矛盾する問題の解決は、シリカをカプセル化し、これをポリイソブレン系ゴムに配合、熱処理した場合、該ゴムとカプセル化シリカの表面との間になお強い相互作用が存在することの発見により、達成することができることがわかった。即ち、例えば、シリカをシクロヘキサン中で超音波分散し、

ラフトしていることも考えられる。この相互作用の結果、上記のように抽出処理されたカプセル化シリカの赤外線吸収スペクトルにおいてS i—O H ( $950\text{ cm}^{-1}$ )の吸光度が未処理シリカの場合に比べて、低下していることがわかっているが、一方において、いかにメチルメタクリレート量を増やして重合しても、かかる吸光度は、一定の値以下には下がらないことも確認されている。このことが、カプセル化してもシリカの補強効果の低下を招かない一つの理由と考えられる。一方、上述のカプセル化シリカをポリイソブレンゴムに配合し、バウンド・ラバー量を調べると、熱履歴を受けることにより、カプセル化処理を受けていないシリカを配合したときと大体同程度(約40重量%)のバウンド・ラバーが観察された。これは、カーボンブラック充填ポリイソブレンゴム組成物の場合に匹敵する。ここで得られたバウンド・ラバーはポリイソブレンの良溶媒であるベンゼンに不溶であるところから、カプセル化シリカと強い相互作用があるものと考えられる。

メチルメタクリレートを加え重合することによりカプセル化シリカを調製し、これをポリイソブレン系ゴムに配合することにより、上記の問題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。カプセル化シリカにおいて、ポリメチルメタクリレートがシリカに強固な親和性を有することは、或るシリカから調製した上記のようなカプセル化シリカが、例えばベンゼンで抽出処理した後においても、シリカ重量を基準として40～50重量%もの重量増加分を維持していることが観察され、更には、上記の抽出処理されたカプセル化シリカの赤外線吸収スペクトル測定の結果、 $1735\text{ cm}^{-1}$ にポリメチルメタクリレートの特性吸収であるエステル基の伸縮振動に帰せられる吸収が尚認められることから、ポリメチルメタクリレートがシリカ上に残存していることは明らかである。即ち、シリカ粒子表面を、その表面のシラノール基と強い相互作用を持って、ポリメチルメタクリレートが覆っていると考えられる。シリカ粒子表面に、ポリマーがグ

この相互作用が、シリカ・ゴム間のものか、ポリマー・ゴム間のものかは、解っていない。上述のように、カプセル化シリカにおいて、シリカが有機ポリマーにより強固な相互作用を持って被覆されていることによって、シリカとポリイソブレン系ゴムの直接接触を効果的に断ち、シリカ粒子表面上のシラノール基のポリイソブレン系ゴムに対する分子鎖切断作用を抑えるとともに、カプセル化シリカとポリイソブレン系ゴムが強固な相互作用を発現することにより、シリカのポリイソブレン系ゴム組成物における補強効果を十分に維持しうるものである。また分子鎖切断によるフリー末端の増加による架橋効率の低下、従って応力の低下も防止される。

なお、充填剤の粒子の表面を有機重合体で被覆するという概念は特開昭61-60731にも開示されているが、本発明とは、目的、効果を全く異にするものであり、その構成においても異なるものである。即ち、特開昭61-60731の被覆充填剤は、該被覆充填剤を含ませることにより

その被覆の効果として、重合体組成物の引っ張り強さ、及び引っ張り弾性率、特に後者を改善することを目的とするもので、本発明のようにポリイソブレン系ゴム組成物におけるシリカの本来の補強効果を維持しつつ該組成物の耐熱性を改善しようとするものではない。このことは、該公開公報の実施例において、カーボンブラックやシリカのような良好なゴムの補強効果を有さず、専ら増量剤として使用される炭酸カルシウム、又は、水酸化マグネシウムしか使用していないところを見れば一層明らかである。該被覆充填剤においては、被覆のための有機重合体に酸基を含ませることにより該重合体を炭酸カルシウム等の表面と結合させ、一方では含窒基により重合体組成物の重合体と結合させ、上記の目的を達せんとするものであり、いわば、殆ど補強効果を有しない増量剤を特殊有機重合体で被覆処理し若干の補強効果を得んとするものである。従って、該公開公報開示の発明は、かかる基を有していない有機ポリマーであっても、その目的を達成する本発明と作用の観

点から全く異なり、従って、技術的思想において全く異なるものである。更に、上述のように、充填剤の用途においても両発明は異なるものである。又、該公開公報開示の発明がその明細書に記載されているように、粒状充填剤と酸基含有有機重合体との混合物の形成により得られる被覆充填剤に係るものであるのに対し、本発明は、シリカ系充填剤の存在下にラジカル重合性モノマーをラジカル重合することにより、生成するポリマーで被覆され且つポリマーと強固な相互作用を発現させたカプセル化シリカ系充填剤に係るものであり、両発明はその構成においても異なるものである。

次に、実施例を参照しつつ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるもので無いことは、言うまでもない。

#### (実施例1)

水銀シール式攪はん装置、冷却管、温度計、窒素導入管を付した容量300mlの四ッロフラスコを十分に窒素置換した後、100℃、24時間

減圧乾燥させたシリカ(ニブシル VN3、日本シリカ社製)を、シリカ重量に対し1重量%のメタクリル酸を含むシクロヘキサン溶液中に加え、超音波分散させた後、この分散体に分散剤(ラウリルメタクリレートとグリシジルメタクリレートの共重合体)をシリカ重量に対し0.5重量%と開始剤( $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル)をメチルメタクリレート100重量部に3部の割合で混合し、最後にメチルメタクリレートを加え、窒素雰囲気下、重合温度82℃、攪はん回転速度250~300rpmの条件で、3時間還流することにより行った。シリカとメチルメタクリレートの仕込み重量比は、1:1であった。モノマーのポリマーへの転化率は、ほぼ100%に近かった。

得られたポリメチルメタクリレートで被覆されたシリカをろ別、減圧乾燥後、ベンゼンを用いて、シリカ表面に結合していないポリメチルメタクリレートを抽出除去した。抽出されたポリメチルメタクリレートは、全ポリメチルメタクリレ

ートの約50%であった。

抽出処理されたシリカの赤外線吸収スペクトルには、ポリメチルメタクリレートの特性吸収が $1735\text{ cm}^{-1}$ に認められた。また、シリカのシラノール基量の尺度である $\text{Si-O}$ の $1095\text{ cm}^{-1}$ の吸光度( $D_{1095\text{ cm}^{-1}}$ )の比( $D_{950\text{ cm}^{-1}}/D_{1095\text{ cm}^{-1}}$ )については、上記の抽出処理したシリカは、カプセル化処理されていないシリカに比べて43%に低下していることが確認された。

走査型電子顕微鏡による観察から、上記の抽出処理されたシリカの形状は、カプセル化処理されていないシリカの形状と殆ど同じであることが確認された。

#### 実施例2

実施例1で得られたベンゼン抽出後のカプセル化シリカとポリイソブレンゴム(日本ゼオン社製 Nipol IR 2200)とを混合した。カプセル化シリカは、シリカとして該ゴム100重量部当り100重量部となるようにした。また混

合は、機械的混合におけるせん断力による分子鎖の切断を回避するために、該ゴムのベンゼン溶液中で該カプセル化シリカを混合した。混合溶液から凍結乾燥によりベンゼンを除去し、ゴム組成物を得た。

比較のため、シラノール基量の異なる三種のシリカ、ニブシル V N - 3、S S 3 0 P、S S 1 0 (いずれも日本シリカ社製) のそれぞれと該ゴムとの組成物を同様にして調整した。

以上の各組成物を減圧下、120℃で放置し、放置時間とバウンド・ラバー分率及びバウンド・ラバーを形成していない該ゴムの分子量の関係を求め、それぞれ第1図及び第2図に示す結果を得た。バウンド・ラバー分率及び分子量は、以下に示す方法により求めた。

#### <バウンド・ラバー分率の測定>

ゴム組成物0.5gを約3mm角に切断し、300メッシュのステンレス製金網で作ったかごに入れ、室温で24時間ベンゼンに浸漬し、該かご中に残存した不溶分(バウンド・ラバー)と可

溶分であるバウンド・ラバーを形成していないフリーの該ゴムとに分離した。

バウンド・ラバー分率は、組成物中の全ゴム分に対する上記不溶分中のゴム分の割合として%表示した。

#### <分子量の測定>

上記のフリーのゴムを回収し、トルエンを溶媒として、30℃で粘度測定を行い、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス(J. Appl. Polym. Sci.)、第57巻、545頁、(1962年)記載のポリイソブレンゴムについての極限粘度 $[\eta]$ と粘度平均分子量 $M_{\eta}^{0.728}$ との関係式 $[\eta] = 2.00 \cdot 10^{-4} M_{\eta}^{0.728}$ に従って粘度平均分子量を求めた。

第1図から明らかなように、カプセル化シリカ(CP-VN3と表示)を用いた場合にも、バウンド・ラバーは形成されることが解る。

また、第2図よりシリカをカプセル化することにより、熱履歴による分子鎖切断、即ち分子量の

低下が抑えられることが解る。

#### (発明の効果)

本発明のカプセル化シリカ系充填剤をポリイソブレン系ゴム組成物に配合すると、いわゆるホワイトカーボンと称されるシリカと同等の補強効果が発揮され、なお且つ組成物の耐熱性が格段に改善され、熱が掛かる状態での使用中に各種物性の劣化が抑えられる。

#### 4. 図面の簡単な説明

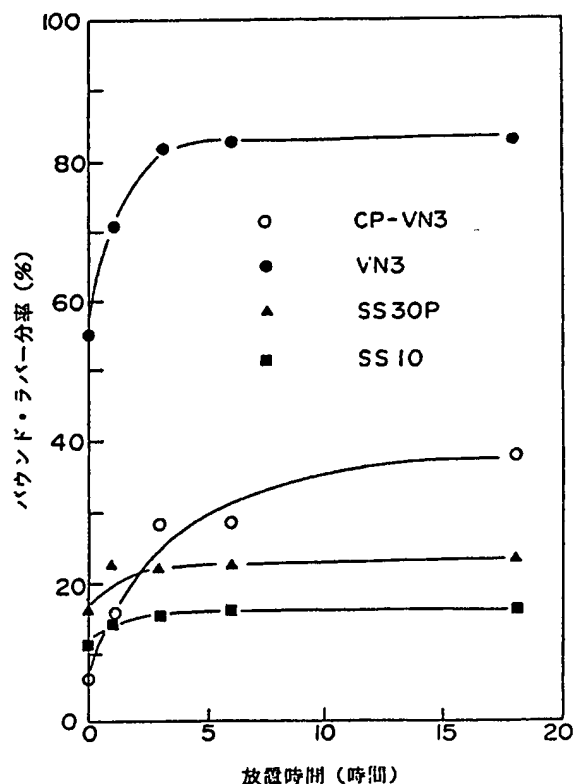
第1図は、各種のシリカをポリイソブレンゴムと配合した場合のバウンド・ラバー分率(%)と放置時間の関係を示した図である。

第2図は、各種のシリカをポリイソブレンゴムと配合した場合の粘度平均分子量 $M_{\eta}$ と放置時間の関係を示した図である。

特許出願人 日本ゼオン株式会社

代理人 弁理士 三浦進二

第1図



## 第 2 図

